

# Studien an der Nickelmetallelektrode in alkalischem Elektrolyten

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Koelliker, Emil

**Publication date:**

1952

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000147423>

**Rights / license:**

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

# **Studien an der Nickelmetallelektrode in alkalischem Elektrolyten**

VON DER

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH**

ZUR ERLANGUNG

**DER WURDE EINES DOKTORS DER  
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN**

GENEHMIGTE

**PROMOTIONSARBEIT**

VORGELEGT VON

**EMIL KOELLIKER**

VON THALWIL (ZÜRICH)

REFERENT: HERR PROF. DR. G. TRUMPLER

KORREFERENT: HERR PROF. DR. A. GUYER

## E. ZUSAMMENFASSUNG

1. An der Nickelelektrode wurden in 1-normalem Kaliumhydroxyd Untersuchungen vorgenommen, die die Ruhepotentiale, die anodische und kathodische Umladung mit Stromdichten von  $10^{-6}$  bis  $10^{-1}$  A.cm $^{-2}$ , den Sauerstoffeffekt und die Bildung höheren Oxydes umfaßten. Daneben wurden auch noch Beobachtungen bei der kathodischen Wasserstoffentwicklung gemacht.
2. Die Versuche wurden meistens in stickstoffgespültem Elektrolyt bei 25 ° C ausgeführt. Bei der Belastung der Elektrode wurde der Strom konstant gehalten und das Potential gemessen. Als Bezugsselektrode wurde eine Quecksilberoxydelektrode, gefüllt mit 1n Kaliumhydroxyd ( $E_H + 0,11$  V), verwendet; alle Potentialangaben wurden darauf bezogen.

Zur Potentialmessung wurde ein Gleichstromverstärker konstruiert, der in Verbindung mit einem registrierenden Millivoltmeter als Potentialschreiber verwendet werden konnte. Um kleine Mengen höheres Nickeloxyd bestimmen zu können, wurde ein Zusatzgerät entwickelt, das die elektrische Messung von Umladezeiten gestattete. Schnell verlaufende Vorgänge wurden mit Hilfe eines einfachen Verstärkers und eines Elektronenstrahloszilloskophs photographisch registriert.

3. Nach einer kathodischen Vorbelastung war die Nickelelektrode scheinbar aktiv. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß dieses Verhalten durch den okkludierten Wasserstoff verursacht wurde. Bei der anodischen Umladung werden höchstens zu einem kleinen Teil Nickelionen gebildet, die nicht zur Bildung einer monomolekularen Schicht Nickel-II-hydroxyds ausreichen.
4. Die Bildung höheren Nickeloxydes ist abhängig vom Oberflächenzustand (Vorgeschichte) der Elektrode und von der anodischen Belastungsdauer.

Es wurde gezeigt, daß das höhere Oxyd nicht nur durch Oxydation von schon vorhandenem Nickel-II-hydroxyd entstehen kann. Als weitere Bildungsmöglichkeiten wurden diskutiert:

- a) die Bildung von zweiwertigen Nickelionen beim Potential der höheren Oxydstufe oder noch positiver, ihre Hydrolyse und Oxydation;
  - b) die Bildung von höherwertigen Nickelionen und ihre Hydrolyse;
  - c) ein Mechanismus ähnlich demjenigen des Anlaufens der Metalle an Luft. Dieser befriedigte am meisten.
5. Die kathodische Umladungskurve hatte nach dem Abbau des höheren Oxydes exponentiellen Charakter, der mit der Adsorption von Wasserstoff erklärt wurde.

Eine schlecht definierte Stufe bei  $E_H$  ca. +100 mV wurde durch molekularen Sauerstoff verursacht.

Eine scharfe Stufe bei  $E_H$  ca.  $-700$  mV wurde nach kathodischer Vorbelastung (und folgender anodischer Belastung) beobachtet. Sie verschwand nach einigen Wechselbelastungen.

Die Reduktion des Nickel-II-hydroxydes läßt sich bei Stromdichten über  $10^{-5}$  A.cm $^{-2}$  nicht von der beginnenden Wasserstoffentwicklung trennen.

6. Die Wasserstoffüberspannung verminderte sich nach einer anodischen Belastung und ging nur langsam wieder auf den alten Wert zurück. Die Tafelsche Gleichung wurde erst nach einer anodischen Belastung erfüllt.